

L2 ANSWER 10 OF 16 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 AN 136:7238 CA
 ED Entered STN: 27 Dec 2001
 TI Glass cloth-based prepregs, their rigid metal clad laminates, and printed circuit boards for plastic packages using them
 IN Motegi, Masakazu; Hazaki, Takuya; Nagai, Tadashi
 PA Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08J005-24
 ICS B32B017-04; C08K003-00; C08L101-00; H05K001-03; C08L063-00; C08L079-00
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 2001329080	A2	20011127	JP 2000-151827	20000523
PRAI JP 2000-151827		20000523		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2001329080	ICM	C08J005-24
	ICS	B32B017-04; C08K003-00; C08L101-00; H05K001-03; C08L063-00; C08L079-00

AB The prepregs comprise thermosetting resins and glass cloths with thickness (t) 20-60 μ m, satisfying the relationships of $W/t = 0.95-1.25$ and $Y/X = 0.95-1.05$ [W (g/m²) = glass cloth weight; X = number of warps; Y = number of wefts]. Thus, a composition comprising 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane-bis(4-maleimidophenyl)methane copolymer, bisphenol A epoxy resin (Epikote 1001), cresol novolak epoxy resin (ESCN 220H), Al(OH)₃ (CL 303) was impregnated into a glass cloth (5052MS; $t = 45 \mu$ m, $W = 48$ g/m², $X = Y = 54$) and laminated with Cu foils to give a clad laminate showing rigidity 19 GPa and good insulation properties and laser processability.

ST glass cloth prepreg epoxy dielec rigidity; cyanate polymer prepreg printed circuit board

IT Glass fiber fabrics

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (6909MS, 5052MS; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT Glass powders

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (PFA 101; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT Phenolic resins, uses

RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy, novolak; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT Electric insulators

Laminated plastic films

Printed circuit boards

(epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT Polycyanurates

RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy-phenolic-; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

processability)

IT Phenolic resins, uses
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy-polycyanurate-; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT Polycyanurates
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT Reinforced plastics
 RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); USES (Uses)
 (glass fiber-reinforced; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT Epoxy resins, uses
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (phenolic, novolak; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT Epoxy resins, uses
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (phenolic-polycyanurate-; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT Epoxy resins, uses
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (polycyanurate-; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT Reinforced plastics
 RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); USES (Uses)
 (prepregs; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT 367274-28-0P, 2,2-Bis(4-cyanatophenyl)propane-bis(4-maleimidophenyl)methane-Epikote 1001-ESCN 220H copolymer 367274-29-1P 374932-99-7P
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT 14807-96-6, BST, uses 21645-51-2, CL 303, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

IT 7440-50-8, Copper, uses
 RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); USES (Uses)
 (laminates with; epoxy-cyanate polymer-containing glass cloth prepregs for rigid printed circuit boards with good laser processability)

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 00:44:47 JST 09/08/2005

Dictionary: Last updated 10/12/2004 / Priority: 1. Chemistry

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thickness of glass crossing is 20-60 micrometers, and the weight of glass crossing W (g/m²), t (micrometer) and the placing number of warp for the thickness of glass crossing X (book), Prepreg which the value of W/t is 0.95-1.25 and is characterized by the value of Y/X using the glass crossing (I) which is 0.95-1.05 as a reinforcement base material of a thermosetting resin constituent (II) when the placing number of the weft is set to Y (book).

[Claim 2] A thermosetting resin constituent (II) contains thermosetting resin (III) and an inorganic bulking agent (IV) as an essential ingredient. Prepreg according to claim 1 characterized by things.

[Claim 3] ** in which thermosetting resin (III) contains cyanic-acid ester resin or an epoxy resin as an essential ingredient Prepreg according to claim 2 by which it is characterized.

[Claim 4] Prepreg according to claim 2 characterized by an inorganic bulking agent (IV) containing an aluminum hydroxide, baking talc, a glass staple fiber, or glass impalpable powder as an essential ingredient.

[Claim 5] Prepreg according to claim 2 to which content of an inorganic bulking agent (IV) is characterized by being the 20 - 150 weight section to the thermosetting resin (III) 100 weight section.

[Claim 6] One side or the double-sided metal flare laminate characterized by using two or more prepregs of a description for either Claim 1 - the 5th term, hardening, and being obtained.

[Claim 7] Printed wired board material for plastic packages characterized by using the prepreg or the laminate of a description for either Claim 1 - the 6th term.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Rigidity of this invention is high, and it excels in the insulation reliability in the thickness direction, and laser-processing nature is further related with the prepreg and the laminate for good printed wired boards. [the laminate obtained from the prepreg using the glass crossing used by this invention as a reinforcement base material of a thermosetting resin constituent] It has high rigidity effective in the productivity of the manufacturing process of a printed wired board, and the high insulation reliability in the thickness direction is held, and since it excels in laser-processing nature in addition, it is suitable as a printed wired board material for plastic packages. It is especially suitable as an object for thin objects.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a printed wired board material for electronic equipment, to glass crossing, an epoxy resin system, The laminate and this laminate which carried out heating hardening of sinking in, the prepreg obtained by carrying out stoving, and this prepreg for thermosetting resin, such as BT (bismaleimide triazine) resin system, and this prepreg are combined, and the multilayer board which carried out heating hardening is used widely. Since the demand of high-density-izing to a printed wired board increases further and corresponds to this with progress of miniaturization of electronic equipment in recent years, about printed wired board material, the inclination of thin-shape-izing and multilayering is increasing rapidly.

[0003] For example, in the case of the printed wired board field for plastic packages, as for insulating layer thickness, in the double-sided copper-clad laminate, 200-400 micrometers was in use, and a 100-200 micrometers inner layer core material and its 100-micrometer prepreg were in use in the multilayer board conventionally. However, since it is adapted for the small size of plastic packages, such as memory mounted, and the actual condition that thin shape-ization progresses quickly, these days, with the double-sided copper-clad laminate, application of a 60-150 micrometers inner layer core material and 30-60-micrometer prepreg is strongly demanded with 60-150 micrometers and a multilayer board. In connection with the thin shape-ized demand of such a printed wired board material, the waist effective in especially the productivity in the manufacturing process of a printed wired board is strong, and reservation of the insulation reliability of a rigid high material or the thickness direction is indispensable.

[0004]

[Problem to be solved by the invention] Current, 150 micrometers or less in thickness among the glass crossing currently generally used, In the case of the laminate of the composition of one prepreg using glass crossing of 100 micrometers or less especially Since the waist was generally weak and rigidity was low, there were problems, like nonconformity, like the curvature resulting from the imbalance of the problem of involvement by lines, such as a polish process, an etching step, and a plating process, and the amount of resists of a rear surface is large arises. Moreover, in 100-micrometer-thick glass crossing (2116 types), since there was comparatively little voidage of the glass crossing from the relation of the weight per thickness,

most troubles of the poor insulation reliability of the thickness direction were not accepted by the insulating layer of the composition of one prepreg using this crossing, either. On the other hand, in glass crossing (1080 types) with a thickness of 60 micrometers currently used for thin objects, the voidage of the glass crossing from there being less weight per thickness than 2116 types becomes large. For this reason, in the insulating layer of one prepreg composition using this crossing, it was difficult to secure the insulation reliability of the thickness direction. Rigidity of this invention is high and it aims at offer of printed wired board material suitable for the thin objects which have high insulation reliability in the thickness direction.

[0005]

[Means for solving problem] [the laminate which this invention persons are using the prepreg which uses specific glass crossing for the reinforcement base material of a thermosetting composition as a result of examining many things, and is obtained] When the waist was strong and the insulation reliability of the thickness direction became high, and it is applied to the printed wiring materials for thin objects since it excelled in laser-processing nature in addition since rigidity is high, it finds out that it is suitable as a charge of plastic package lumber, and came to complete this invention. The thickness of glass crossing is 20-60 micrometers, and this invention the weight of glass crossing Namely, W (g/m²), When X (book) and the placing number of the weft are set to Y (book) for t (micrometer) and the placing number of warp, the value of W/t the thickness of glass crossing [0.95-1.25] The prepreg characterized by the value of Y/X using the glass crossing (I) which is 0.95-1.05 as a reinforcement base material of a thermosetting resin constituent (II) is offered. This invention offers the printed wired board material for plastic packages which uses the metal flare laminate which uses these two or more prepregs further, and is hardened and obtained, and this prepreg and a metal flare laminate.

[0006]

[The form of invention implementation] As glass crossing (I) used for this invention The thickness of glass crossing is 20-60 micrometers, and the weight of glass crossing W (g/m²), In t (micrometer) and the placing number of warp, thickness of glass crossing will not be limited in particular, if the value of W/t is 0.95-1.25 and the value of Y/X is the glass crossing of 0.95-1.05, when X (book) and the placing number of the weft are set to Y (book). As a typical example of the style of glass crossing which satisfies the above-mentioned value At the trade name of ** SHIEBERU, Inc., all are 5052MSs (thickness: 45 micrometers). Weight : 48g/m², placing number:warp;53-54 weft;53-54 **, 6843MSs (thickness: 50 micrometers, weight:54 g/m², placing number:warp;59-60 weft;59-60 **), 6909MS (thickness: 30 micrometers, weight:30 g/m², placing number:warp;69-70 weft;69-70 **), etc. are mentioned. since the amount of glass fibers per thickness runs short of the values of W/t by less than 0.95, voidage increases and rigidity falls -- the value of Y/X -- the above -- if out of range, the difference of

the rigidity of a lengthwise direction and a longitudinal direction becomes large, and is not desirable.

[0007] The construction material of the glass crossing (I) to be used has the usable thing of well-known construction material used for various kinds of electrical insulation materials. As the example, E glass, S glass, D glass, N glass, Quartz, etc. are mentioned, it is suitably chosen by the use and performance of a moldings which are made into the object, and construction material and a style can also be used if needed, combining suitably one sort or two sorts or more of construction material and styles. Moreover, what performed surface treatment by the silane coupling agent etc. is suitable also from the field of moisture absorption thermal resistance. The coating weight of a thermosetting resin constituent (II) to glass crossing is the resin content (an inorganic bulking agent is included) of a prepreg stage, and is 30 to 80% of the weight of a range.

[0008] The thermosetting resin constituent (II) used in this invention will not be limited in particular, if it is the constituent which used as the base the thermosetting resin (III) currently used for electrical insulation materials. As a typical example of thermosetting resin (III) It is also possible for cyanic-acid ester resin, bismaleimide cyanic-acid ester resin, an epoxy resin, polyfunctional maleimide resin, unsaturation group content polyphenylene ether resin, etc. to be mentioned, and to use it according to the object, combining suitably one sort or two sorts or more. As a more suitable thing, the thermosetting resin which contains cyanic-acid ester resin or an epoxy resin as an essential ingredient is mentioned.

[0009] If cyanic-acid ester resin which is the suitable mode of the thermosetting resin (III) of this invention is a compound which has two or more cyanate groups in 1 molecule, it will not be limited in particular. As the example, 1 and 3- or 1, 4-JISHIANATO benzene, 1, 3, 5-TORISHIANATO benzene, 1, 3-, 1, 4-, 1, 6-, 1, 8-, 2, and 6- or 2, 7-JISHIANATO naphthalene, 1, 3, 6-TORISHIANATO naphthalene, 4, and 4-JISHIANATOBI phenyl, Screw (4-JISHIANATO phenyl) methane, 2, and 2-screw (4-SHIANATO phenyl) propane, 2 and 2-screw (3, 5-dibromo 4-SHIANATO phenyl) propane, The screw (4-SHIANATO phenyl) ether, a screw (4-SHIANATO phenyl) thioether, A screw (4-SHIANATO phenyl) sulfone, tris (4-SHIANATO phenyl) phosphite, It is also possible for the cyanate obtained by the reaction of tris (4-SHIANATO phenyl) phosphate, and a novolak and halogenation cyanogen to be mentioned, and to use one sort or two sorts or more, mixing suitably. Moreover, weight average molecular weight 500-5,000 which has the triazine ring formed of 3 quantification of the cyanate group of these cyanic-acids ester compound A prepolymer is used suitably. It is obtained by polymerizing the above-mentioned cyanic-acid ester monomer as a process of a prepolymer, and polymerizing salts, such as salts, such as tertiary amines, such as acids; sodium alcoholates, such as a mineral acid and Lewis acid, and a sodium carbonate, etc. as a catalyst, for example.

[0010] If the epoxy resin of thermosetting resin (III) which is one good ** better ***** which will accept it is a compound which has two or more epoxy groups in 1 molecule, it is not the thing which is this invention and which is limited especially. As the example, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, Phenol novolak type epoxy resin, cresol novolak type epoxy resin, Bisphenol A novolak type epoxy resin, a polyfunctional phenol mold epoxy resin, A halogenation bisphenol A mold epoxy resin, halogenation phenol novolak type epoxy resin, A phosphorus content epoxy resin, a naphthalene mold epoxy resin, a biphenyl mold epoxy resin, A polyol mold epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin; The poly epoxy compound which carried out epoxidation of the double bonds, such as a butadiene, It is also possible for the poly glycidyl compound obtained by a reaction with hydroxyl-group content silicon resin and epichlorohydrin to be mentioned, and to use one sort or two sorts or more, mixing suitably.

[0011] In order to raise rigidity and laser-processing nature to the thermosetting resin constituent (II) of this invention further, it is desirable to make an inorganic bulking agent (IV) contain. The inorganic bulking agent (IV) used will not be limited in particular, if it is the inorganic bulking agent currently generally used for polymeric materials. As the typical example, natural silica, a baking silica, an amorphous silica, White carbon, a titanium white, Aerosil, a kaolin, clay, Talc, a baking kaolin, baking clay, baking talc, UORASUTONAITO, A natural mica, synthetic mica, a magnesia, an alumina, a pearlite, an aluminum hydroxide, It is also possible for a magnesium hydroxide, molybdenum oxide, molybdic-acid zinc, zinc borate, stannic acid zinc, a glass staple fiber, glass impalpable powder, hollow glass, etc. to be mentioned, and to use one sort or two sorts or more, mixing suitably. As a more suitable inorganic bulking agent, an aluminum hydroxide, baking talc, a glass staple fiber, and glass impalpable powder are mentioned, and, as for the mean particle diameter, 50 micrometers or less are desirable. the addition of an inorganic bulking agent (IV) receives the thermosetting resin (III) 100 weight section -- the 10 - 200 weight section -- it is the 20 - 150 weight section preferably.

[0012] In the thermosetting resin constituent (II) of this invention, the curing agent of thermosetting resin (III) and a hardening accelerator are used together if needed. These will not be limited in particular, if generally used for the curing agent of thermosetting resin (III), and a hardening accelerator. As these examples of representation, in the case of cyanic-acid ester resin, organic metal salt, imidazole derivatives, tertiary amine, etc. are mentioned, and, in the case of an epoxy resin, an amine compound, a phenolic compound, an acid anhydride, imidazole derivatives, tertiary amine, etc. are mentioned.

[0013] It is also possible to blend various compounds with the thermosetting resin constituent (II) of this invention in the range by which an expected property is not spoiled according to a request. These are common knowledge, and if generally used, they will not be limited in

particular. As an example of representation of a compound, polymerization nature double bond content monomers and the prepolymers of those, such as unsaturated polyester, Polybutadiene, an epoxidation butadiene, a MAREIN-ized butadiene, Butadiene Acrylonitrile, Polychloroprene, Butadiene Styrene, polyisoprene, The elastomers of the amounts of low-molecular-weight liquefied - Polymer Division, such as styrene polyisoprene rubber, isobutylene isoprene rubber, a fluororubber, and natural rubber, Polyethylene, polypropylene, polybutene, a ****- 4-methyl pentene, Polystyrene, an AS resin, ABS plastics, MBS resin, a polyethylene propylene copolymer, 4-ethylene fluoride 6-ethylene fluoride copolymers; A polycarbonate, The amount prepolymer of Polymer Division or oligomer, such as polyphenylene ether, polysulfone, polyester, and a polyphenylene sulfide, Polyurethane, a silicone system compound, etc. are illustrated, it is also possible to use one sort or two sorts or more, mixing suitably, and, as for the case of the compound which has a reaction group as occasion demands, a curing agent and a hardening accelerator are blended suitably.

[0014] To the thermosetting resin constituent (II) of this invention, concomitant use of an organic system flame retarder, other additives, etc. is also possible in the range by which an expected property is not spoiled. These are common knowledge, and if generally used, they will not be limited in particular. As an organic system flame retarder, nitrogen containing compounds, such as phosphorus content compounds, such as phosphoric ester and a phosphoric-acid melamine, a melamine, and benzoguanamine denaturation, etc. are illustrated, in addition as an additive Antioxidants, such as ultraviolet ray absorbents, such as benzotriazol, a HINDATO phenol, and styrene-ized FUENORU, Fluorescent brighteners, such as photopolymerization initiators, such as a thioxan ton system, and a stilbene derivative, a photosensitizer, a color, a pigment, a thickener, lubricant, a defoaming agent, a dispersant, a leveling agent, a brightener, polymerization inhibitor, a thixotropic grant agent, etc. are able to use it according to a request, combining suitably.

[0015] In this invention, although an organic solvent is used if needed, if it dissolves with thermosetting resin (III), as the class, it will not be limited in particular. As the example of representation, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl Cellosolve, propylene glycol methyl ether and its acetate, toluene, a xylene, dimethylformamide, etc. are mentioned. It is also possible independent or to use two or more sorts, mixing suitably. When thinking the impregnating ability to a base material as important, it is suitable to use together the solvent of about 120-200 degrees C of boiling points.

[0016] After making thermosetting resin (III) and the thermosetting resin constituent (II) which made the inorganic system bulking agent (IV) contain more suitably sink in or apply to the glass crossing (I) of this invention, usually in a 100-200-degree C dryer By the method of making it heat for 1 to 30 minutes etc., semi-hardening (formation of B stage) is carried out, and the prepreg of this invention is manufactured.

[0017] Laminate molding of the metallic foil flare laminate of this invention is carried out using the prepreg of above-mentioned this invention. Two or more sheets are specifically suitably piled up for the prepreg of this invention, and it is the composition which has arranged metallic foils, such as copper and aluminum, to the one side or both sides by request, and manufactures by carrying out laminate molding. If the metallic foil to be used is used for the electrical insulation material use, definition in particular will not be carried out. As a process condition, the technique of the usual laminate for electrical insulation materials and a multilayer board is applicable. For example, a multi-platen press, the multistage vacuum press, continuous molding, an autoclave making machine, etc. are used, and the range of temperature: 100-280 degree C, pressure: 2-100 kg/cm², and heating time: 0.05 to 10 hours is common. Moreover, a multilayer board is manufactured by combining and carrying out laminate molding of the prepreg of this invention, and the patchboard for inner layers created separately.

[0018]

[Working example] An example 12, 2-screw (4-SHIANATO phenyl) propane 40 weight sections, screw (4-maleimide phenyl) methane Ten weight sections [150 degrees C] After reacting for 4 hours and performing prepolymer-ization, it dissolves in the partially aromatic solvent of a methyl ethyl ketone and dimethylformamide. this -- the bisphenol A mold epoxy resin ("Epicoat 1001" --) weight per epoxy equivalent: -- 480, the product made from oil recovery shell epoxy 40 weight section, and cresol novolak type epoxy resin ("ESCN 220H" --) Weight per epoxy equivalent: 215, the Sumitomo Chemical 10 weight section, octylic acid zinc The 0.02 weight section was blended, after carrying out dissolution mixing, the aluminum-hydroxide ("CL303" mean particle diameter: 3-micrometer, Sumitomo Chemical make) 50 weight section was added, and the varnish mixed to homogeneity was obtained.

[0019] Dilute this varnish with a methyl ethyl ketone, and Thickness: 45micrometer, weight: 48 g/m², placing number: warp; 54 **, weft; -- carrying out sinking-in coating to the glass crossing ("5052MS": product made from ** SHIEBERU) of 54, and carrying out stoving for 6 minutes at 150 degrees C -- 53 % of the weight of resin contents (***** and the following -- the same), and the gelation time The prepreg (A) for 120 seconds (at 170 degree C) was obtained. They are a two-sheet pile and thickness about this prepreg (A). 12-micrometer electrolytic copper foil is arranged up and down, and it is a pressure. 20kg/cm², temperature Press forming is performed at 200 degrees C for 2 hours, and it is thickness. 0.1mm double-sided copper clad laminate was obtained.

[0020] They are 2116 types ("258", thickness: 100 micrometers) as comparative example 1 glass crossing. Weight: Except using 108g/m², and placing number: warp; 62 weft; 58 the product made from ** SHIEBERU, it carried out like the example 1 and the resin content of 48 % of the weight and the prepreg for gelation-time 120 seconds (B) were obtained. One sheet

of this prepreg (B) is used and it is thickness like an example 1. 0.1mm double-sided copper clad laminate was obtained.

[0021] An example 22, the 2-screw (4-SHIANATO phenyl) propane 42 weight section, and the screw (4-maleimide phenyl) methane 18 weight section [150 degrees C] After reacting for 5 hours and performing prepolymer-ization, it dissolves in the partially aromatic solvent of a methyl ethyl ketone and dimethylformamide. this -- a bromine-ized bisphenol A system epoxy resin ("Epiclone 152" --) Weight per epoxy equivalent: 360, the Dainippon Ink 40 weight section, octylic acid zinc The 0.02 weight section was blended, after carrying out dissolution mixing, the E glass powder ("PFA-101" mean particle diameter: 10-micrometer, Nittobo make) 100 weight section was added, and the varnish mixed to homogeneity was obtained. This varnish is diluted with a methyl ethyl ketone, sinking-in coating is carried out to the same glass crossing ("5052MS") as an example 1, stoving is carried out for 6 minutes at 150 degrees C, and it is a resin content. 56 % of the weight, the gelation time The prepreg for 120 seconds (C) was obtained. It is thickness like a three-sheet pile and an example 1 about this prepreg (C). 0.15mm double-sided copper clad laminate was obtained.

[0022] A varnish is obtained in comparative example 2 example 2, without using E glass powder. They are 1500 types ("1500", thickness: 150 micrometers) as glass crossing. Weight: Except using 164g/m², and placing number:warp;49 weft;42 the product made from ** SHIEBERU, carry out like an example 2 and it is a resin content. 43 % of the weight, the gelation time The prepreg for 120 seconds (D) was obtained. One sheet of this prepreg (D) was used and 0.15-mm-thick double-sided copper clad laminate was obtained like the example 1.

[0023] an example 3 bromine-ized bisphenol A system epoxy resin ("Epicoat 5046" --) Weight per epoxy equivalent : 480, the product made from oil recovery shell epoxy 90 weight section, the cresol-novolak-type-epoxy-resin ("ESCN 220H") 10 weight section, The dicyandiamide 3 weight section, 2-ethyl 4-methyl imidazole After dissolving the 0.06 weight section in the partially aromatic solvent of a methyl ethyl ketone and dimethylformamide, the baking talc ("BST" mean particle diameter: 4-micrometer, product made from Japanese talc) 30 weight section was added, and the varnish mixed to homogeneity was obtained. Dilute this with a methyl ethyl ketone, carry out sinking-in coating to thickness:30micrometer, weight:30 g/m², and placing number:warp;69 weft;69 crossing [glass] ("6909MS", product made from ** SHIEBERU), and it dries for 5 minutes at 160 degrees C. Resin content The prepreg for gelation-time 120 seconds (E) was obtained 60% of the weight. A two-sheet pile and 12-micrometer-thick electrolytic copper foil are arranged for this prepreg (E) up and down, and it is a pressure. Press forming is performed at 20kg/cm² and the temperature of 170 degrees C for 2 hours, and it is thickness. 0.08mm double-sided copper clad laminate was obtained. Apart from this, this prepreg (E) After cutting in size of 310X310mm, Thickness after piling up two

sheets, and distributing 0.05mg of iron powder ("Fe-S", product made from **** metallic foil powder) on the upper surface so that it may become homogeneity 18-micrometer electrolytic copper foil has been arranged up and down, press forming was performed similarly, and the double-sided copper clad laminate containing a foreign metallic particle for the insulating examination of a Z direction was obtained.

[0024] They are 1080 types ("1080", thickness: 57 micrometers) as comparative example 3 glass crossing. Weight: Except using 48g/m², and placing number:warp;60 weft;47 the product made from ** SHIEBERU, carry out like an example 3 and it is a resin content. 60 % of the weight, the gelation time The prepreg for 120 seconds (F) was obtained. One sheet of this prepreg (F) is used and it is thickness like an example 3. 0.08mm double-sided copper clad laminate was obtained. Apart from this, one sheet of this prepreg (F) was used after cutting in size of 310X310mm, after distributing 0.05mg of iron powder (Fe-S) on that upper surface so that it may become homogeneity, like the example 3, press forming was performed on it and the double-sided copper clad laminate containing a foreign metallic particle for the insulating examination of a Z direction was obtained on it.

[0025] The evaluation result of the double-sided copper clad laminate obtained by the example and the comparative example was shown in the following table.

[0026]

項目	単位	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3
銅箔接着力	Kg / cm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2
半田耐熱性	—	異常な し	異常な し	異常な し	異常な し	異常な し	異常な し
剛性率	GPa	19	9	21	10	17	8
たわみ量	mm	12	20	5	9	17	25
ライントラブル率	%	0	2	0	0	0	12
レーザー加工性	—	1.27	1.67	1.25	2.04	1.11	1.33
Z方向絶縁 不良率	%					0	10.8

[0027] (Valuation method)

- Copper foil adhesive strength : Copper foil of the test piece (100x25mm) which left copper foil to 100mm in length and 10mm in width tears off, and it is hardness. (It is based on JIS C 6481)

- Solder heat resistance : It is a test piece (25x25mm) with double-sided copper foil 260 degrees C It floats for 1 minute in solder, and judges by the existence of the abnormalities of appearance. (It is based on JIS C 6481)

- Rigidity : Storage modulus by the DMA method. (It is based on the glass transition point measuring method of JIS C 6481)
 - The amount of deflections : The distance which puts a two-sheet pile and 20mm of edges on a fixture, puts 2g weight on immobilization, a fixed part, and the reverse side edge section, and hangs down the test piece (80X20mm) which etched copper foil from a horizontal is measured.
 - The rate of a line trouble : the rate at which the laminate coiled 100 copper-clad laminates (405mmx510mm) around the conveyance roll portion when it let an etching line (3m in length, velocity 1.5m/min.) pass.
 - Laser-processing nature : A laser sheet (LSE30, LSE90, Mitsubishi Gas Chemical make) is stuck on the rear surface side of a copper-clad laminate. Maximum when measuring roundness (an overall diameter/diameter of the minimum) about 100 holes, after carrying out etching treatment until copper foil thickness was set to 3 micrometers by the software etching processing method in order to remove the barricade of the copper foil which uses carbon dioxide laser, and is generated [which generates and carries out through hole hole processing of 0.1mm of apertures]. (A direction with the value nearer to 1 has better pore shape)
- The rate of Z-direction bad insulation: The short rate when using formation and the sample comparatively made respectively for 36 minutes for the slit of length, every eight width, and 3mm width, respectively for one side of ten copper-clad laminates (300X300mm), and measuring the electric insulation (50V seal of approval) of the rear surface in a total of 360 places.

[0028]

[Effect of the Invention] According to this invention, rigidity is high, and it excels in the insulation reliability in the thickness direction, and the prepreg and the metal flare laminate for thin objects for the printed wired boards whose laser-processing nature is still better are offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-329080

(P2001-329080A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 08 J 5/24	CE Z	C 08 J 5/24	CE Z 4 F 072
B 32 B 17/04		B 32 B 17/04	A 4 F 100
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	4 J 002
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	
H 05 K 1/03	6 1 0	H 05 K 1/03	6 1 0 T

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-151827(P2000-151827)

(22) 出願日 平成12年5月23日 (2000. 5. 23)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 茂木 雅一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 羽崎 拓也

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(74) 代理人 100086128

弁理士 小林 正明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリブレグ、金属張り積層板及びその使用

(57) 【要約】

【課題】 剛性が高く、厚み方向に高い絶縁信頼性を有する積層板及び該積層板を使用したプリント配線板材料の提供。

【解決手段】 ガラスクロス(1)の厚みが20～60 μm であり、ガラスクロス(1)の重量を $W(\text{g}/\text{m}^2)$ 、ガラスクロス(1)の厚みを $t(\mu\text{m})$ 、縦糸の打ち込み本数を $X(\text{本})$ 、横糸の打ち込み本数を $Y(\text{本})$ とした時、 W/t の値が0.95～1.25で、 Y/X の値が0.95～1.05であるガラスクロス(1)を、熱硬化性樹脂組成物(II)の補強基材として使用するプラスチックパッケージ用プリント配線板材料としてのプリブレグ、該プリブレグを使用した金属張り積層板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラスクロス（I）の厚みが20～60 μm であり、ガラスクロス（I）の重量を $W(\text{g}/\text{m}^2)$ 、ガラスクロス（I）の厚みを $t(\mu\text{m})$ 、縦糸の打ち込み本数を $X(\text{本})$ 、横糸の打ち込み本数を $Y(\text{本})$ とした時、 W/t の値が0.95～1.25であり、 Y/X の値が0.95～1.05であるガラスクロス（I）を、熱硬化性樹脂組成物（II）の補強基材として使用することを特徴とするプリプレグ。

【請求項2】 熱硬化性樹脂組成物（II）が、熱硬化性樹脂（III）と無機充填剤（IV）を必須成分として含有することを特徴とする請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】 熱硬化性樹脂（III）が、シアノ酸エステル樹脂またはエポキシ樹脂を必須成分として含有することを特徴とする請求項2記載のプリプレグ。

【請求項4】 無機充填剤（IV）が、水酸化アルミニウム、または焼成タルク、またはガラス短繊維、またはガラス微粉末を必須成分として含有することを特徴とする請求項2記載のプリプレグ。

【請求項5】 無機充填剤（IV）の含有量が、熱硬化性樹脂（III）100重量部に対し、20～150重量部であることを特徴とする請求項2記載のプリプレグ。

【請求項6】 請求項1～5項のいずれかに記載のプリプレグを2枚以上使用し、硬化して得られることを特徴とする片面又は両面金属張り積層板。

【請求項7】 請求項1～6項のいずれかに記載のプリプレグまたは積層板を使用することを特徴とするプラスチックパッケージ用プリント配線板材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、剛性率が高く、かつ厚み方向での絶縁信頼性に優れ、更にレーザー加工性が良好なプリント配線板用の、プリプレグ及び積層板に関する。本発明で使用するガラスクロス（I）を熱硬化性樹脂組成物の補強基材として用いたプリプレグから得られる積層板は、プリント配線板の製造工程の生産性に有効な、高い剛性を有し、かつ厚み方向での高い絶縁信頼性を保持し、加えてレーザー加工性に優れることから、プラスチックパッケージ用プリント配線板材料として好適である。特に薄物用として好適である。

【0002】

【従来の技術】電子機器用のプリント配線板材料として、ガラスクロスに、エポキシ樹脂系、BT（ビスマレイミド-トリアジン）樹脂系等の熱硬化性樹脂を、含浸、加熱乾燥して得られるプリプレグ、該プリプレグを、加熱硬化した積層板、該積層板と該プリプレグとを組み合わせ、加熱硬化した多層板が、広く使用されている。近年、電子機器のコンパクト化の進展に伴い、プリント配線板に対する高密度化の要求が更に高まり、これに対応するため、プリント配線板材料については、薄型

化、多層化の傾向が急増している。

【0003】例えば、プラスチックパッケージ用プリント配線板分野の場合、絶縁層厚みは、従来、両面銅張り積層板では、200～400 μm が主流であり、また多層板では、100～200 μm の内層コア材と100 μm のアリアレグが主流であった。しかし最近では、実装されるメモリー等のプラスチックパッケージの小型、薄型化が急速に進む現状に適応するため、両面銅張り積層板では、60～150 μm 、多層板では、60～150 μm の内層コア材と30～60 μm のアリアレグの適用が強く要望されている。このようなプリント配線板材料の薄型化要求に伴い、特にプリント配線板の製造工程での生産性に有効な、腰が強く、剛性の高い材料や厚み方向の絶縁信頼性の確保が不可欠となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】現在、一般に使用されているガラスクロスのうち、厚さ150 μm 以下、特に100 μm 以下のガラスクロスを用いたアリアレグ1枚の構成の積層板の場合、全般に腰が弱く、剛性が低いことから、研磨工程、エッチング工程、メッキ工程等のラインでの巻き込みといった問題や、表裏のレジスト量のアンバランスに起因する反りが大きい等の不具合が生ずる等の問題があった。また、厚さ100 μm のガラスクロス（2116タイプ）では、厚み当たりの重量の関係から、ガラスクロス（I）の空隙率が比較的小さいため、このクロスを用いたアリアレグ1枚の構成の絶縁層でも、厚み方向の絶縁信頼性不良という問題点は、ほとんど認められなかった。これに対し、薄物用に使用されている厚さ60 μm のガラスクロス（1080タイプ）では、厚み当たりの重量が2116タイプよりも少ないことから、ガラスクロス（I）の空隙率が大きくなる。このため、このクロスを用いたアリアレグ1枚構成の絶縁層では、厚み方向の絶縁信頼性を確保することは困難であった。本発明は、剛性が高く、厚み方向に高い絶縁信頼性を有する、薄物用に適したプリント配線板材料の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは種々検討を行った結果、特定のガラスクロス（I）を熱硬化性組成物の補強基材に使用したアリアレグを用いることで、得られる積層板は、剛性率が高いため腰が強く、また厚み方向の絶縁信頼性が高くなり、加えてレーザー加工性に優れることから、薄物用のプリント配線板材料用に適用されるとき、プラスチックパッケージ用材料として好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、ガラスクロス（I）の厚みが、20～60 μm であり、ガラスクロス（I）の重量を $W(\text{g}/\text{m}^2)$ 、ガラスクロス（I）の厚みを $t(\mu\text{m})$ 、縦糸の打ち込み本数を $X(\text{本})$ 、横糸の打ち込み本数を $Y(\text{本})$ とした時、 W/t の値が0.95～1.25で、 Y/X の値が0.95～1.05で

あるガラスクロス (I) を、熱硬化性樹脂組成物 (II) の補強基材として使用することを特徴とするアブリレグを提供する。本発明はさらに該アブリレグを2枚以上使用し、硬化して得られる金属張り積層板、及び該アブリレグと金属張り積層板を使用するプラスチックパッケージ用プリント配線板材料を提供する。

【0006】

【発明実施の形態】本発明に使用されるガラスクロス (I) としては、ガラスクロスの厚みが、20~60 μ m であり、ガラスクロスの重量を W (g/m^2)、ガラスクロスの厚みを t (μ m)、縦糸の打ち込み本数を X (本)、横糸の打ち込み本数を Y (本) とした時、 W/t の値が0.95~1.25で、 Y/X の値が0.95~1.05のガラスクロスであれば、特に限定されるものではない。上記値を満足するガラスクロスのスタイルの代表的な例としては、いずれも旭シェーベル (株) の商品名で、5052MS (厚み: 45 μ m、重量: 48 g/m^2 、打ち込み本数: 縦糸: 53~54本、横糸: 53~54本)、6843MS (厚み: 50 μ m、重量: 54 g/m^2 、打ち込み本数: 縦糸: 59~60本、横糸: 59~60本)、6909MS (厚み: 30 μ m、重量: 30 g/m^2 、打ち込み本数: 縦糸: 69~70本、横糸: 69~70本) などが挙げられる。 W/t の値が0.95未満では、厚み当たりのガラス繊維量が不足するため、空隙率が増加し、剛性率が低下し、 Y/X の値が上記範囲外では、縦方向と横方向の剛性率の差が大きくなり、好ましくない。

【0007】使用するガラスクロス (I) の材質は、各種の電気絶縁材料用に用いられている、周知の材質のものが使用可能である。その具体例としては、Eガラス、Sガラス、Dガラス、Nガラス、クォーツなどが挙げられ、材質及びスタイルは、目的とする成形物の用途や性能により適宜選択され、必要に応じて1種もしくは、2種以上の材質及びスタイルを適宜組み合わせ使用することも可能である。またシランカップリング剤などで表面処理を施したものは、吸湿耐熱性の面からも好適である。ガラスクロスに対する熱硬化性樹脂組成物 (II) の付着量は、アブリレグ段階の樹脂含有率 (無機充填剤を含む) で、30~80重量%の範囲である。

【0008】本発明において使用される熱硬化性樹脂組成物 (II) は、電気絶縁材料用に使用されている熱硬化性樹脂 (III) をベースにした組成物であれば、特に限定されるものではない。熱硬化性樹脂 (III) の代表的な例としては、シアン酸エステル樹脂、ビスマレイミドシアン酸エステル樹脂、エポキシ樹脂、多官能マレイミド樹脂、不飽和基含有ポリフェニレンエーテル樹脂などが挙げられ、目的に応じて1種もしくは2種以上を適宜組み合わせ使用することも可能である。より好適なものとしては、シアン酸エステル樹脂、またはエポキシ樹脂を必須成分として含有する熱硬化性樹脂が挙げられ

る。

【0009】本発明の熱硬化性樹脂 (III) の好適な態様であるシアン酸エステル樹脂とは、1分子中に2個以上のシアナト基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては、1,3-又は1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、ビス(4'-ジシアナトフェニル)メタン、2,2'-ビス(4'-シアナトフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5'-ジプロモ-4'-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4'-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4'-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4'-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4'-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4'-シアナトフェニル)ホスフェート、およびノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。また、これらシアン酸エステル化合物のシアナト基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する重量平均分子量500~5,000のプレポリマーが好適に使用される。プレポリマーの製法としては、上記のシアン酸エステルモノマーを、例えば鉍酸、ルイス酸等の酸類;ナトリウムアルコラートなど、第三級アミン類などの塩、炭酸ナトリウムなどの塩類などを触媒として重合させることにより得られる。

【0010】本発明の熱硬化性樹脂 (III) のもう1つの好ましい態様であるエポキシ樹脂とは、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂;ブタジエンなどの二重結合をエポキシ化したポリエポキシ化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジル化合物などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。

【0011】本発明の熱硬化性樹脂組成物 (II) には、剛性率やレーザー加工性を、更に高めるため、無機充填剤 (IV) を含有させることが好ましい。使用される無機充填剤 (IV) は、高分子材料に一般に使用されている無機充填剤であれば、特に限定されるものではない。その代表的な例としては、天然シリカ、焼成シリカ、アモルファスシリカ、ホワイトカーボン、チタンホワイト、アエロジル、カオリン、クレイ、タルク、焼成カオリン、

焼成クレー、焼成タルク、ウオラストナイト、天然マイカ、合成マイカ、マグネシア、アルミナ、バーライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、ガラス短繊維、ガラス微粉末、中空ガラスなどが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。より好適な無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、焼成タルク、ガラス短繊維、ガラス微粉末が挙げられ、その平均粒子径は、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましい。無機充填剤(IV)の添加量は、熱硬化性樹脂(II) 100重量部に対し、10~200重量部、好ましくは20~150重量部である。

【0012】本発明の熱硬化性樹脂組成物(II)には、必要に応じて、熱硬化性樹脂(III)の硬化剤、硬化促進剤を併用する。これらは、熱硬化性樹脂(III)の硬化剤、硬化促進剤に一般に使用されるものであれば、特に限定されるものではない。これらの代表例としては、シアン酸エステル樹脂の場合は、有機金属塩、イミダゾール類、第3級アミンなどが、エポキシ樹脂の場合は、アミン化合物、フェノール化合物、酸無水物、イミダゾール類、第3級アミンなどが挙げられる。

【0013】本発明の熱硬化性樹脂組成物(II)には、所期の特性が損なわれない範囲において、所望に応じ、種々の化合物を配合することも可能である。これらは、周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定されない。化合物の代表例としては、不飽和ポリエステルなどの重合性二重結合含有モノマー類及びそのアプレポリマー類、ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエン、マレイン化ブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソブレン、スチレン-イソブレンゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、天然ゴムなどの低分子量液状~高分子量のエラストマー類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、ポリエチレン-プロピレン共重合体、4-フッ化エチレン-6-フッ化エチレン共重合体類、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイドなどの高分子量アプレポリマー若しくはオリゴマー、ポリウレタン、シリコン系化合物等が例示され、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能であり、必要により、反応基を有する化合物の場合は、硬化剤や硬化促進剤が適宜配合される。

【0014】本発明の熱硬化性樹脂組成物(II)には、所期の特性が損なわれない範囲において、有機系難燃剤やその他の添加剤などの併用も可能である。これらは、周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定されない。有機系難燃剤としては、リン酸エステル、リン酸メラミンなどのリン含有化合物、メラミンやベンゾグアナミン変性などの窒素含有化合物などが例示

され、その他添加剤としては、ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ヒンダートフェノール、スチレン化フェノールなどの酸化防止剤、チオキサントン系などの光重合開始剤、スチルベン誘導体などの蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤、チクソ性付与剤などが、所望に応じ、適宜組み合わせ使用することも可能である。

【0015】本発明において、必要に応じて、有機溶剤を使用するが、その種類としては、熱硬化性樹脂(II)と相溶するものであれば、特に限定されるものではない。その代表例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセルソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル及びそのアセテート、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。単独もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。基材への含浸性を重視する場合は、沸点 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度の溶剤を併用することが好適である。

【0016】本発明のガラスクロス(I)に、熱硬化性樹脂(III)並びに、より好適には無機系充填剤(IV)を含有させた熱硬化性樹脂組成物(II)を、含浸または塗布させた後、通常 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の乾燥機中で、1~30分加熱させる方法などにより、半硬化(Bステージ)して、本発明のアプレグを製造する。

【0017】本発明の金属箔張り積層板は、前述の本発明のアプレグを用いて積層成形したものである。具体的には本発明のアプレグを適宜、2枚以上を重ね、所望によりその片面もしくは両面に、銅やアルミニウムなどの金属箔を配置した構成で、積層成形することにより製造する。使用する金属箔は、電気絶縁材料用途に用いられているものであれば特に限定はされない。成形条件としては、通常の電気絶縁材料用積層板及び多層板の手法が適用できる。例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機などを使用し、温度： $100\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、圧力： $2\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、加熱時間： $0.05\sim 10$ 時間の範囲が一般的である。また、本発明のアプレグと別途作成した内層用の配線板を組み合わせ、積層成形することにより、多層板を製造する。

【0018】

【実施例】実施例1

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン 40重量部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン 10重量部を 150°C で、4時間反応し、アプレポリマー化を行った後、メチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解、これにビスフェノールA型エポキシ樹脂(「エビコート1001」、エポキシ当量：480、油化シェルエポキシ製) 40重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(「ESCN220H」、エポキシ当量：215、住友化学製) 10重量部、オクチル酸亜鉛

0.02重量部を配合し、溶解混合した後、水酸化アルミニウム(「CL303」、平均粒子径:3 μ m、住友化学製)50重量部を加え、均一に混合したワニスを得た。

【0019】このワニスを、メチルエチルケトンで希釈し、厚さ:45 μ m、重量:48g/m²、打ち込み本数:縦糸:54本、横糸:54本のガラスクロス(「5052MS」:旭シェーベル製)に含浸塗工し、150℃で6分間加熱乾燥して、樹脂含有量(含無機充填剤、以下同様)53重量%、ゲル化時間120秒(at170℃)のアリアレグ(A)を得た。このアリアレグ(A)を2枚重ね、厚さ12 μ mの電解銅箔を上下に配置し、圧力20kg/cm²、温度200℃で、2時間プレス成形を行い、厚さ0.1mmの両面銅張積層板を得た。

【0020】比較例1

ガラスクロスとして2116タイプ(「258」、厚さ:100 μ m、重量:108g/m²、打ち込み本数:縦糸:62本、横糸:58本、旭シェーベル製)を使用する以外は、実施例1と同様に行い、樹脂含有量48重量%、ゲル化時間120秒のアリアレグ(B)を得た。このアリアレグ(B)を1枚使用し、実施例1と同様にして、厚さ0.1mmの両面銅張積層板を得た。

【0021】実施例2

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン42重量部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン18重量部を150℃で、5時間反応し、プレポリマー化を行った後、メチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解、これにブrom化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(「エピクロン152」、エポキシ当量:360、大日本インキ製)40重量部、オクチル酸亜鉛0.02重量部を配合し、溶解混合した後、Eガラス粉末(「PFA-101」、平均粒子径:10 μ m、日東紡製)100重量部を加え、均一に混合したワニスを得た。このワニスを、メチルエチルケトンで希釈し、実施例1と同様のガラスクロス(「5052MS」)に含浸塗工し、150℃で6分間加熱乾燥して、樹脂含有量56重量%、ゲル化時間120秒のアリアレグ(C)を得た。このアリアレグ(C)を3枚重ね、実施例1と同様にして、厚さ0.15mmの両面銅張積層板を得た。

【0022】比較例2

実施例2において、Eガラス粉末を使用せずにワニスを得、ガラスクロスとして1500タイプ(「1500」、厚さ:150 μ m、重量:164g/m²、打ち込み本数:縦糸:49本、横糸:42本、旭シェーベル製)を使用する以外は、実施例2と同様に行い、樹脂含

有量43重量%、ゲル化時間120秒のアリアレグ(D)を得た。このアリアレグ(D)を1枚使用し、実施例1と同様にして、厚さ0.15mmの両面銅張積層板を得た。

【0023】実施例3

ブrom化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(「エピコート5046」、エポキシ当量:480、油化シェルエポキシ製)90重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(「ESCN220H」)10重量部、ジシアンジアミド3重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.06重量部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解した後、焼成タルク(「BST」、平均粒子径:4 μ m、日本タルク製)30重量部を加え、均一に混合したワニスを得た。これをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ:30 μ m、重量:30g/m²、打ち込み本数:縦糸:69本、横糸:69本のガラスクロス(「6909MS」、旭シェーベル製)に含浸塗工し、160℃で5分間乾燥して、樹脂含有量60重量%、ゲル化時間120秒のアリアレグ(E)を得た。このアリアレグ(E)を、2枚重ね、厚さ12 μ mの電解銅箔を上下に配置し、圧力20kg/cm²、温度170℃で、2時間プレス成形を行い、厚さ0.08mmの両面銅張積層板を得た。これとは別に、このアリアレグ(E)を310X310mmの寸法に切断後、2枚を重ね、その上面に鉄粉(「Fe-S」、福田金属箔粉製)0.05mgを、均一になるように分散した後、厚さ18 μ mの電解銅箔を上下に配置し、同様にプレス成形を行い、Z方向の絶縁性試験用の金属異物入り両面銅張積層板を得た。

【0024】比較例3

ガラスクロスとして1080タイプ(「1080」、厚さ:57 μ m、重量:48g/m²、打ち込み本数:縦糸:60本、横糸:47本、旭シェーベル製)を使用する以外は、実施例3と同様に行い、樹脂含有量60重量%、ゲル化時間120秒のアリアレグ(F)を得た。このアリアレグ(F)を1枚使用し、実施例3と同様にして、厚さ0.08mmの両面銅張積層板を得た。これとは別に、このアリアレグ(F)を310X310mmの寸法に切断後、1枚使用し、その上面に鉄粉(Fe-S)0.05mgを、均一になるように分散した後、実施例3と同様に、プレス成形を行い、Z方向の絶縁性試験用の金属異物入り両面銅張積層板を得た。

【0025】実施例、及び比較例で得られた両面銅張積層板の評価結果を下記の表に示した。

【0026】

項目	単位	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3
銅箔接着力	Kg / cm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2
半田耐熱性	—	異常な し	異常な し	異常な し	異常な し	異常な し	異常な し
剛性率	GPa	19	9	21	10	17	8
たわみ量	mm	12	20	5	9	17	25
ライントラブル率	%	0	2	0	0	0	12
レーザー加工性	—	1.27	1.67	1.25	2.04	1.11	1.33
Z方向絶縁 不良率	%					0	10.8

【0027】(評価方法)

・銅箔接着力 : 長さ100mm、幅10mmに銅箔を残した試験片(100×25mm)の銅箔の引き剥がし強度。(JIS C 6481に準拠)

・半田耐熱性 : 両面銅箔付き試験片(25×25mm)を、260℃の半田に1分間フロートし、外観の異常の有無で判定。(JIS C 6481に準拠)

・剛性率 : DMA法による貯蔵弾性率。(JIS C 6481のガラス転移点測定法に準拠)

・たわみ量 : 銅箔をエッチングした試験片(80×20mm)を2枚重ね、端部20mmを治具に固定、固定部と反対側端部に2gの分銅を乗せ、水平から垂れ下がる距離を測定。

・ライントラブル率 : 銅張り積層板(405mm×510mm)100枚を、エッチングライン(長さ3m、速度1.5mm/min.)を通した際、搬送ロール部分に、積層板が巻き付いた割合。

・レーザー加工性 : 銅張り積層板の表裏面に、レーザ*

*ーシート(LSE30、LSE90、三菱ガス化学製)を貼りつけ、炭酸ガスレーザーを使用し、孔径0.1mmのスルーホール孔加工を実施、発生する銅箔のバリを除去するため、ソフトエッチング処理法にて、銅箔厚みが3μmになるまでエッチング処理した後、100孔について真円度(最大径/最小径)を測定した時の最大値。

(値が1に近いほど孔形状が良好)

Z方向絶縁不良率 : 銅張り積層板(300×300mm)10枚の片面に、それぞれ縦、横8本ずつ、3mm幅のスリットを形成、各々36分割としたサンプルを使用し、合計360ヶ所における表裏の電気絶縁性(50V印可)を測定した時のショート割合。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、剛性率が高く、かつ厚み方向での絶縁信頼性に優れ、更にレーザー加工性が良好なプリント配線板用の、薄物用のアリアレグ及び金属張り積層板が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコード(参考)

// C08L 63:00

C08L 63:00

79:00

79:00

(72)発明者 永井 憲

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

Fターム(参考) 4F072 AA01 AA05 AA07 AB09 AB28
AD22 AD23 AD25 AD26 AD27
AD28 AD29 AD32 AE06 AE11
AE22 AE23 AE25 AE26 AF01
AF02 AF03 AF04 AF06 AG03
AH02 AH21 AK14 AL13
4F100 AA00A AA00H AA01B AA19A
AA19B AA19H AB01C AB01D
AB17 AC10A AC10B AC10H
AG00A AG00B AG00H AK01A
AK01B AK44A AK44B AK53
AK53A AK53B BA03 BA04
BA05 BA06 BA07 BA10A
BA10C BA10D BA13 CA23A
CA23B DG03A DG03B DG03H
DG11A DG11B DH01A DH01B
EH46 EJ82 GB43 JA20A
JA20B JB13A JB13B JG04
JK01 JL01 YY00A YY00B
4J002 CD001 CD011 CD021 CD031
CD041 CD051 CD061 CD071
CD111 CD121 CM021 DE076
DE096 DE136 DE146 DE186
DJ016 DJ036 DJ046 DJ056
DK006 DL006 FD016 FD050
FD070 FD130 FD140 FD150
FD200 GF00 GQ01 GQ05